

86-084455/13 MITSUBISHI DENKI KK 24.07.84-JP-152058 (12.02.86) C07f-15 C08b-37/16 C09b-49/06 H01s-03/20 Stable di:thiolate complex cyclodextrin inclusion cpds. - used as material of Q-switch, IR ray absorbent etc. C86-035896	A60 E12 V08 (AII) MITQ 24.07.84 *J6 1030-592-A 24.07.84-JP-152058 (12.02.86) C07f-15 C08b-37/16 C09b-49/06 H01s-03/20 Novel dithiolate complex cyclodextrin inclusion cpd(s). are prep'd. by first dissolving dithiolate complex(es) and cyclodextrin in a solvent which can dissolve both components, and then distilling off the solvent(s).	A(10-E, 12-E7, 12-E10) E(S-L2C, S-N)
PREFERRED		
<p>Typical dithiolate complex is pref. bis- 4-(dimethylamino)-dithiobenzyl nickel (O)(BDN), bis-(dithiodiacetyl)platinum, bis-(dithiocetyl)nickel, bis-(4,4-dimethoxydithiobenzyl)platinum, bis-(Dithiobenzyl)platinum etc.</p> <p>Complex is dissolved in DMSO, N-methyl-2-pyrrolidone or DMF with alpha-, beta-, or gamma-cyclodextrin, then solvent(s) is distilled off to yield inclusion cpd(s).</p>		

J61030592-A

52. 61-30592; Feb. 12, 1986, PREPARATION OF DITHIOLATO COMPLEX-CYCLODEXTRIN INCLUSION COMPOUND; KIMIE ENMANJI, et al., C07F 15*00; C08B 37*16; C09B 49*06; H01S 3*20

51-30592

L9: 39 of 49

51-30592

L9: 39 of 49

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as dyestuff Q switch of neodymium laser, etc., causing neither light fading nor dark fading, by dissolving both a dithiolato complex and dextrin in a solvent to dissolve them, removing the solvent.

CONSTITUTION: A dithiolato complex such as bis[open bracket.4-(dimethylamino)dithiobenzyl]close bracket. nickel (O), etc. and cyclodextrin are dissolved in a solvent (e.g., DMF, etc.) to dissolve them. Then, usually the solution is stirred for a while, and the solvent is removed, to give the aimed compound.

⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-30592

⑫ Int.Cl.

C 07 F 15/00
 C 08 B 37/16
 C 09 B 49/06
 H 01 S 3/20

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月12日

7327-4H

7133-4C

6785-4H

6370-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法

⑮ 特願 昭59-152058

⑯ 出願 昭59(1984)7月24日

⑰ 発明者 円満寺 公衛

尼崎区塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑰ 発明者 山口 裕之

日立市森山町4丁目13番24号

⑰ 発明者 江藤 昌平

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑯ 出願人 三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑯ 代理人 弁理士 曾我 道照

外3名

明細書

1 発明の名称

ジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) ジチオラト錯体とシクロデキストリンの両方とも都合す器盤に両者を密かし、その後、器盤を除去することを特徴とするジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(2) ジチオラト錯体がビス[(+)-(デメチルアミノ)チオペンジル]ニフケル(IV)である特許請求の範囲第1項記載のジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

この発明はネオジムレーザよりジャイアント・ペルスを発振させる場合に用いる色素Qスイッチなどに使用するジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

固体レーザは光の指向性の良さ、單色性、単位面積当たりのエネルギー密度の大きさなどの利点を持つため最近レーザ開発器、レーザレーザー、色素レーザ開発器、分光用光源、レーザ加工機などにその使用範囲を拡大している。

固体レーザはキセノンフラッシュランプ駆動による通常発振においてはその出力は数本-数百本のスピカタになる不規則な波形をしている。レーザ開発器、レーザレーザーなどに用いるレーザ開発器は一本の立ち上りの速い、巾の狭い大きなピーコ出力を生ずる必要がある。この目的で考えられたのがジャイアントペルス発振方式で、この方法を利用することによってレーザ発振の開始を必要な時間まで押えて駆動レベルに電子を多段押し上げた状態で発振させ立ち上りの速い巾の狭い大きなピーコ出力のレーザ出力を発生させることができる。このピーコ出力を大きくしたペルスをジャイアントペルスと言う。このジャイアントペルス方式にはレーザ開発器を調節するQスイッチが用いられる。Qスイッチには鏡面的Qスイッチと受動的

的Qスイッチがあり、前者には回転プリズム、ケルセル、ポフケルセルがあり、後者にはこの発明による色素Qスイッチのほかに我社発明がある。

固体レーザのうちネオジムレーザは1.06μmと近赤外領域に発振波長を持ちルビーレーザと共に現在実用化されている固体レーザの中で重要な位置を占めている。

このネオジウムレーザの色素Qスイッチに用いられるジテオライト錯体系色素は極微量のラジカル発生剤（例えば過酸化物、テトラヒドロフラン、シクロロエタンなど）の存在下においても光退色もしくは暗退色する。溶剤からラジカル発生剤を完全に除去することは困難で、レーザに接続する時、漏れてくるフラッシュランプの光により空気中で光退色し、有効なペルス発振回数は約2000程度である。また暗条件下でも、加速劣化試験による推定では品質保証年度である40℃において約3-4年の寿命と推定された。更にプラスチック中にジテオラト錯体系色素を分散したプラスチクスイッチにおいてはポリマー中の過酸化物（

電荷開始剤として用いられている）を除去することは困難で、このようなプラスチックQスイッチ（ポリメタクリル酸ブチルを分散剤としたもの）の推定寿命は室温で0.15年である。さらにポリビニルアルコールを分散剤としたものでは、プラスチックQスイッチ製作途中でジテオライト錯体は完全に分解してしまう。またジテオライト錯体は赤外線カットフィルターや吸収用フィルムなどに使用する赤外線吸収剤としても使われている。これらを使用する際にも耐光性が問題となり、紫外線吸収剤などの添加を行つていて。しかし、この方法も、退色の原因が高分子中に含まれる過酸化物によるものであるから、暗退色には有効でなかつた。さらに紫外線吸収剤、酸化防止剤の中にジテオラト錯体を還元して退色させてしまう性質をもつものもある。

〔発明の概要〕

本発明者はシクロデキストリンが包被化合物を導くことに着目し、ジテオラト錯体系色素をシクロデキストリンとの包被化合物に変えることによ

りより上述の欠点を克服できることを見出した。こうして、この発明はジテオラト錯体とシクロデキストリンの両方を溶解する溶液に両者を溶解することによりジテオラト錯体-デキストリン包被化合物を生成させることを得るとするジテオラト錯体-シクロデキストリン包被化合物の製造方法に関する。上記包被化合物の構造については未だ明らかではないが、いづれにせよ、シクロデキストリンの親水性孔の中にジテオラト錯体の一部が包被され、疏水性であるBDNが水溶性となる。この包被化合物がラジカルの攻撃に耐性をもつのはジテオラト錯体の少くとも一部がシクロデキストリンにより保護されるためであると考えられる。

第1図の図aはピス[ミー-(ジメチルアミノ)ジテオベンジル]エーフケル(m(BDN))のトルエン溶液に1.0mW/cm²の光強度の超高圧水銀灯光を照射した時の1/100nmの波長における光退色速度を示す。この反応速度定数はk=0.103分⁻¹であつた。第1図の図bはBDNシクロデキストリン包被化合物の水溶液に1.0mW/cm²の光強度の超

高圧水銀灯光を照射した時の1/100nmの波長における光退色速度を示す。この反応速度定数はk=4.7×10⁻³分⁻¹であつた。このように包被化合物では10倍も安定であつた。またBDNのジメチルスルホキシド溶液を70℃に暖め、過酸化アンモニウムを加えると1分間で完全に退色するにもかくわらずBDNとシクロデキストリンの包被化合物の水溶液に過酸化アンモニウムを加えて20分間同温度に加熱しても1/100nmの吸收はわずか1%程度減少するだけである。

本発明の方法によれば包被化合物はジテオラト錯体とシクロデキストリンの両方ともを用かず溶液に両者を溶解し、しばらく搅拌しておいてから、溶液を除去すればよい。

この方法の一実施例に用いられるジテオラト錯体としてはBDNのほか、ピス-[ジテオジアセチル]-ブチナ、ピス-[ジテオジアセチル]-エーフケル、ピス-[ミー-ジメトキシジテオベンジル]-ブチナ、ピス-[ジテオベンジル]-ブチナおよび下記の構造式のものがある。

特開昭61- 30592(2)

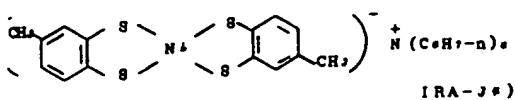
る)を除去するこ
チオタロスイフテ
酸塩としたもの)
ある。さらにボリ
たものでは、ブラ
ジテオライト錯体
ジテオライト錯体
・聚丙烯フィルムなど
も使われている。
が問題となり、紫
いた。しかし、こ
中に含まれる過酸
・退色には有効でな
酸化防止剤の中に
色させてしまう性



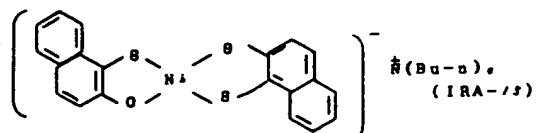
特開昭61- 30592(3)



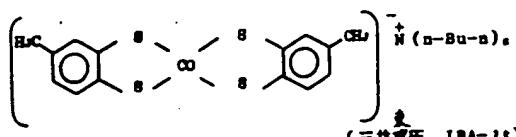
(三井東圧 IRA-J4)



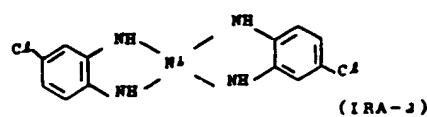
IRA-J5



$\left[\text{N}(\text{Bu}-\text{n})_2 \right]^-$
(IRA-J5)



$\left[\text{N}(\text{n-Bu}-\text{n})_2 \right]^-$
(三井東圧 IRA-J5)



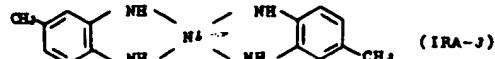
(IRA-J5)

リンが包接化合物
ト錯体系色素をシ
物に使えることによ

100回の後長時間
の反応速度定数は上
のように包接化合物
またBDNのジメチ
ルアミン、過酸化アン
モニウム完全に退色するにも
シクロデキストリンの包接化
合物を加えて20
回の吸収はわずか
である。

化合物はジテオラ
ト錯体とも界面活性
質としておいてから、

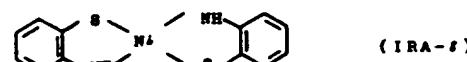
られるジテオラト錯
体(ジテオジアセテ
トジアセチル)-
ジメチルジシテオベ
(ジテオベンジル),
このものがある。



この方法の一つの実施例に用いられるシクロデキストリンとしてはD-、L-、D-、L-シクロデキストリンがあげられる。またD-シクロデキストリンのO-位を-OCH3で置換したもの(トリス-OCH3-D-シクロデキストリン)も使用できる。なお、ジテオラト錯体、シクロデキストリンとも、各濃度に飽和まで溶かすことが望ましいが、包接していないシクロデキストリンに対する包接化合物の割合を増すためにはこの限りではない。

この方法のジテオラト錯体、シクロデキストリンの両者を溶かす溶媒としてはジメチルスルホキシド、ヨーメチル-2-ヒドロイド、ジメチルホルムアミドなどがあげられる。このジテオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物をメチルアルコールなどの水溶性溶媒と共に水に溶解し乾燥することによって、光退色の少ない固体色素(シスイフテ)を得ることができる。

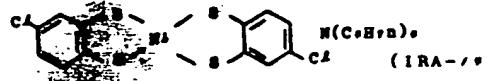
また、ジテオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物を光電変換に用いることもできる。さらに、赤外線カットフィルターとしてカメラ用光度



(IRA-J5)



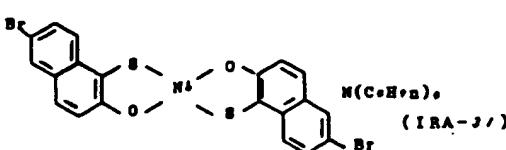
(IRA-J5)



(IRA-J5)



(IRA-J5)



(IRA-J5)

計に使用することもできる。農業用シートとしても好ましい結果を与える。

【発明の実施例】

以下発明の実施例を掲げてこの発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

1重量部のアーチクロデキストリン(β -CD)と0.01重量部のBDNを100重量部のジメチルホキシドに溶解し、電磁搅拌器で3時間搅拌する。このものをロータリーエバボレーターを用いてジメチルスルホキシドを蒸発させ、黒色の固体を得た。これに100重量部の水を加えて固体を溶解し、10℃で $3000 \times g$ で10分間遠心処理してBDN- β -CD包被化合物を含有する上澄液をとつた。

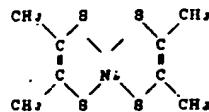
この上澄液は1100nmの吸光度が0.83であつた。これに130mW/dの超高压水銀灯光を10分間あてると吸光度は0.71であつた。上記上澄液を1/2に濃縮水で希釈し、1cmの石英セル中に入れ、Qスイッチとして第3回の構成のネオジム

レーザ発振装置(第3回中、↓…反射ミラー、↑…フラッシュランプ、○…ネオジム-YAG結晶、×…Qスイッチ、△…半反射ミラー)に接続したところ、一万回の発振の後でも充分な発振があつた。

またこの溶液の重量部と10%ポリビニアルコール溶液を重量部を混合して70wt%のアルミニウムシャーレーに入れ、90℃で乾燥すると0.12mm厚の固体色素Qスイッチ膜ができる。これを加速劣化試験をすると、保存寿命が質量で3.7年であると推定された。

実施例 2

1重量部のアーチクロデキストリンと0.1重量部の下式の化合物(三井東亞 IRA-J4)



を100重量部のジメチルホルムアミドに溶解し、電磁搅拌器で3時間搅拌する。このものをロータ

リーエバボレーターを用いてジメチルホルムアミドを蒸発させ、黒色の固体を得た。これに100重量部の水を加えて固体を溶解し、10℃で $3000 \times g$ で10分間遠心処理して上澄液をとつた。これに過酸化アンセニウム0.01重量部を加えて3分間90℃に保つても吸光度の変化はなかつた。この溶液100重量部と10%ポリビニアルコール溶液と重量部を混合して70wt%のアルミニウムシャーレー中に入れ、90℃で乾燥すると0.12mm厚の赤外吸收膜ができる。このものに130mW/dの光を10分間照射しても吸光度に変化はなかつた。

参考例 1

0.0006重量部のBDNを100重量部のトルエンに溶解する。このものを1060nmにおける吸光度は0.31であつた。これを第3回のネオジムレーザに接続し、発振せると2000回の発振ペルス出力が50%に低下した。またこのものに130mW/dの光を10分間、照射すると、吸光度は0.03Kとなつた。

参考例 2

0.005重量部のBDNと10重量部のポリメタクリル酸ローブアルを100重量部のトルエンに溶解し、これを0.4mm厚のポリメタクリル酸メチルの板に最高厚さ100mmになるようにドクターブレードで塗布し、乾燥する。このものの1060nmの透過率は40%であつた。これを加速劣化試験すると質量で約0.1年の保存寿命であつた。

【発明の効果】

本発明のジテオライト固体-アーチクロデキストリン包被化合物をポリビニアルコールなどの水溶性樹脂と共に水に溶解し乾燥することによつて、光吸收の少ない固体色素Qスイッチを得ることができる。また、ジテオライト固体-アーチクロデキストリン包被化合物を光電変換に用いることもできる。農業用シートとしても好ましい結果を与える。

【図面の簡単な説明】

第1回はBDNに光る照射した時の1100nmの吸光度の減少を示す特性図であり、第2回はネオジムレーザ発振強度の振幅構成図である。第3回

で示すは
るBDN-
母液の光
第1回
ンブ、△
ナ、×…

1592(4)

ラー、
AO結晶、
後溶した
膜があつ
ビニルア
のアルミ
スすると
できる。こ
(実験で3.7

で図aはBDNのトルエン溶液、bは本発明に使用
するBDN-β-シクロデキストリン包被化合物の水
溶液の光遮色特性である。

第1図で、ノ…反射ミラー、エ…フラッシュユラ
ンブ、ア…ネオジム-YAO結晶、イ…Qスイッチ、
オ…半反射ミラー。

代理人 曽我道彦

10.1 背景
(1)

ドに溶解し、
のをローダ

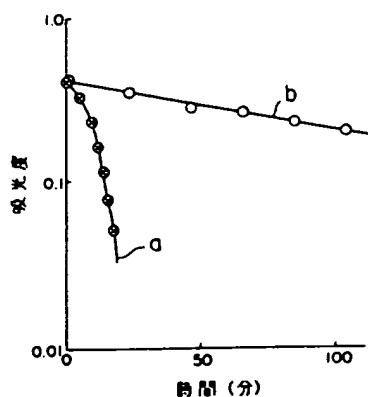
1)ポリメタク
ルエンに溶
・酸メチルの
ドクターブレ
り1060回転
加速劣化試験
であった。

ロデキストリ
ンなどの水溶
とによつて、
を得ることが
シクロデキス
ることもでき
結果を与える。

11100回の
第1図はネオ
ジム-YAO結晶
である。第2図

特開昭61-30592(5)

第1図



第2図

